

**ONIUM SALT****Publication number:** JP2004175667 (A)**Also published as:****Publication date:** 2004-06-24

JP4322004 (B2)

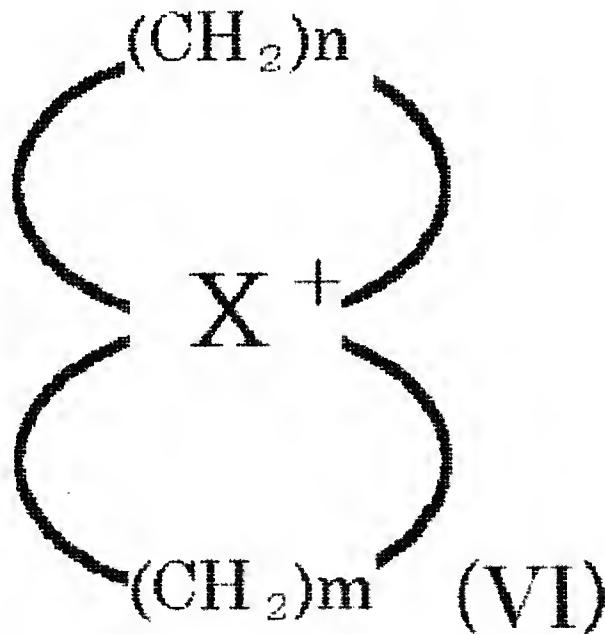
**Inventor(s):** NAGAKURA NAOTO +**Applicant(s):** TOKUYAMA CORP +**Classification:**

- **international:** C07D487/10; C07F9/6568; H01G9/00; H01G9/035; H01G9/038;  
H01L31/04; H01M6/16; H01M10/40; H01M14/00; C07D487/00;  
C07F9/00; H01G9/00; H01G9/022; H01L31/04; H01M6/16;  
H01M10/36; H01M14/00; (IPC1-7): C07D487/10; C07F9/6568;  
H01G9/00; H01G9/035; H01G9/038; H01L31/04; H01M6/16;  
H01M10/40; H01M14/00

**- European:****Application number:** JP20020339968 20021122**Priority number(s):** JP20020339968 20021122**Abstract of JP 2004175667 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new onium salt which is useful as an electrolyte for an electrochemical device such as a lithium ion battery and a liquid at normal temperature and has high ionic conductivity and excellent reduction resistance.

**SOLUTION:** The onium salt is composed of bicyclo type cation represented by general formula (VI) (wherein, X denotes a nitrogen atom or a phosphorus atom; and m and n denote each an integer of 4-6) and an asymmetric anion such as a trifluoromethylsulfuric acid(trifluoromethanesulfonyl) imide anion or a (trifluoromethyl)trifluoroborate anion. ; **COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-175667

(P2004-175667A)

(43)公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

**C07D 487/10**  
**C07F 9/6568**  
**H01G 9/00**  
**H01G 9/035**  
**H01G 9/038**

F 1

**C07D 487/10**  
**C07F 9/6568**  
**H01G 9/00**  
**H01M 6/16**  
**H01M 10/40**

**A**  
**A**  
**5HO24**  
**5HO29**

テーマコード(参考)

**4C050**  
**4HO50**  
**5FO51**  
**5HO24**  
**5HO29**

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-339968(P2002-339968)

(22)出願日

平成14年11月22日(2002.11.22)

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ  
山口県周南市御影町1番1号(72)発明者 永倉 直人  
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

Fターム(参考) 4C050 AA04 BB04 CC04 EE01 FF01  
 GG01 HH01  
 4H050 AA01 AA03 AB78  
 5F051 AA14 BA11 CB29 KA09  
 5H024 EE02 EE09 FF11  
 5H029 AJ06 AM07 DJ09 HJ02  
 5H032 AA06 AS16 CC16 EE04 EE16  
 EE20 HH01

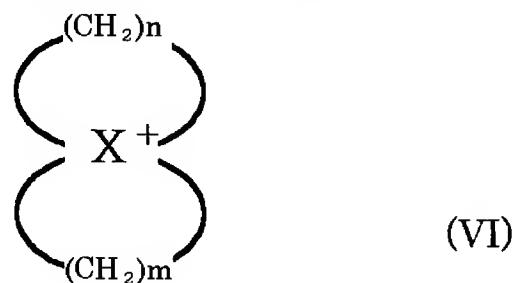
(54)【発明の名称】オニウム塩

## (57)【要約】

【課題】リチウムイオン電池等の電気化学的デバイスの電解質として有用な、常温で液状であり、イオン伝導度が高く、かつ耐還元性に優れた、新規なオニウム塩を提供する。

【解決手段】下記一般式(VI)

【化1】



10

(式中、Xは窒素原子又はリン原子を示し、m及びnは各々4～6の整数である。)  
 で示されるビシクロ型のカチオンと、トリフルオロメチル硫酸(トリフルオロメタンスルホン酸)イミドアニオン、(トリフルオロメチル)トリフルオロボレートアニオン等の非対称アニオンとからなるオニウム塩。

【選択図】 なし

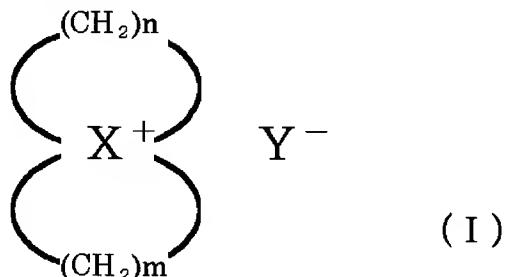
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (I)

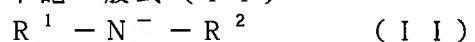
## 【化 1】



10

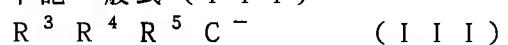
{式中、Xは窒素原子又はリン原子を示し、n及びmは各々独立に4～6の整数を示し、Y<sup>-</sup>は

下記一般式 (II)



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基あるいはシアノ基から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同一の基であることはない。) で示されるイミドアニオン、

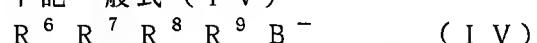
下記一般式 (III)



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基あるいはシアノ基から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>がすべて同一の基であることはない。)

で示されるメチドアニオン

下記一般式 (IV)

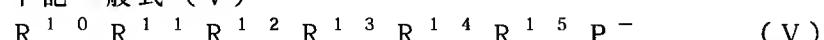


30

(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基、パーフロロアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>が全て同一の基であることはない。)

で示されるボレートアニオン又は、

下記一般式 (V)



(式中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基、パーフロロアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。ただし、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>が全て同一の基であることはない。) 40

で示されるホスフェートアニオンである。}

で示されるオニウム塩。

## 【請求項 2】

請求項1に記載のオニウム塩を用いた非水電解液用電解質。

## 【請求項 3】

請求項2に記載の電解質を用いる電気化学的デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

50

本発明は、一次もしくは二次のリチウム電池、色素増感型太陽電池、電気二重層キャパシタ、表示素子等の電気化学デバイスあるいは電析浴、更には化学合成の媒体として利用可能なオニウム塩に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年多く用いられるようになったリチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、エレクトロクロミック表示素子、あるいは将来的な実用化に向けて種々に検討がなされている色素増感型太陽電池などの電気化学デバイスにおける非水系の電解液としては、電解質をエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、あるいはアセトニトリル等の有機溶媒に溶解させた溶液が用いられてきた。しかし、これらの電解質溶液に用いられる有機溶媒は揮発しやすく、それ自体が危険物であることから、長期の信頼性、耐久性、および安全性に問題がある。

10

### 【0003】

そこで電解質として有機溶媒を用いず、常温で液状であるオニウム塩を電解質として応用することが提案され、種々検討されている。例えば1-メチル-3-エチルイミダゾリウムカチオンと、ビストリフルオロメタンスルホンイミドアニオンからなるオニウム塩は、周囲温度で液状であり、高いイオン伝導率を示すことが示されている（例えば、特許文献1参照）。

20

### 【0004】

他方、オニウム塩として、5-アゾニアースピロ[4,4]ノナンカチオンとテトラフルオロボレートアニオンからなるオニウム塩が知られているが、これは常温で固体である。

### 【0005】

#### 【特許文献1】

特開平8-259543号公報

### 【0006】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記したようなイミダゾリウムカチオンとアニオンからなるオニウム塩は、耐還元性が低く、リチウム電池の電解質等の、電気化学的デバイスに使用した際には、使用に従い徐々に分解してしまうという問題点がある。他方、5-アゾニアースピロ[4,4]ノナンカチオンとテトラフルオロボレートアニオンからなるオニウム塩は、耐還元性が高いものの、常温で固体であり、電気化学的デバイス用として用いることはできない。

30

### 【0007】

従って、常温で液状であり、イオン伝導度が高く、かつ耐還元性にも優れたオニウム塩が求められていた。

### 【0008】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく、オニウム塩として、5-アゾニアースピロ[4,4]ノナンをカチオン部分として有すものにつき、対アニオンを種々検討した結果、特定の非対称アニオンを組み合わせた塩は、これまでに報告されているアンモニウム塩あるいはフォスホニウム塩と比べて低い融点を有し、かつ、公知のアルキルアンモニウム塩、あるいは、フォスホニウム塩に比べて高いイオン伝導性を有し、さらに高い耐還元性を有するという新たな知見を得た。そして、更に検討を行なった結果、本発明を完成するに至った。

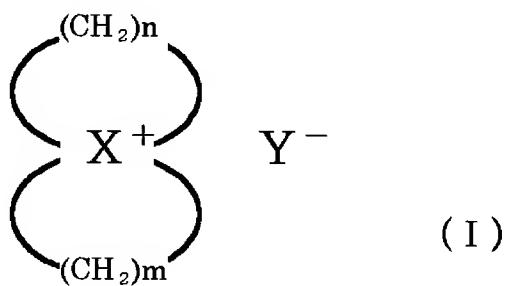
40

### 【0009】

即ち本発明は、下記一般式(I)

### 【0010】

#### 【化2】

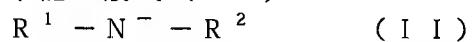


## 【0011】

10

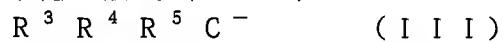
{式中、Xは窒素原子又はリン原子を示し、n及びmは各々独立に4～6の整数を示し、Y<sup>-</sup>は

下記一般式(I I)



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基あるいはシアノ基から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同一の基であることはない。)で示されるイミドアニオン、

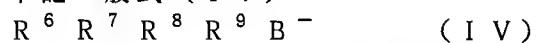
下記一般式(I I I)



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基あるいはシアノ基から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>がすべて同一の基であることはない。)

で示されるメチドアニオン

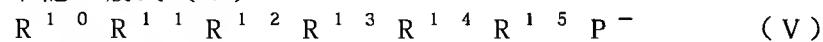
下記一般式(I V)



(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基、パーフロロアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>が全て同一の基であることはない。)

で示されるボレートアニオン又は、

下記一般式(V)



(式中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基、パーフロロアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。ただし、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>が全て同一の基であることはない。)

で示されるホスフェートアニオンである。}

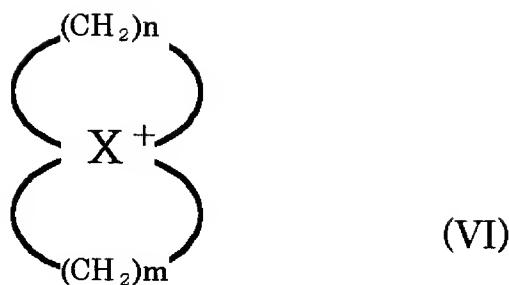
で示されるオニウム塩である。

## 【0012】

40

## 【発明の実施の形態】

本発明のオニウム塩は、カチオン部分が下記式(V I)



## 【0013】

10

(式中、Xは窒素原子又はリン原子であり、n及びmは各々独立に4～6の整数である。)

で示されるビシクロ型のカチオンである点に最大の特徴を有す。

## 【0014】

このような非芳香族性のビシクロ型のものとすることにより、耐還元性が高く、さらにイオノン伝導度の高いオニウム塩となる。例えば、テトラエチルアンモニウムカチオンのような非環状のアルキル基を有すものに比べて、遙かに高いイオノン伝導度を有すオニウム塩となる。また、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンのような芳香族性の環を有す化合物に比べると、耐還元性が1V程度向上する。

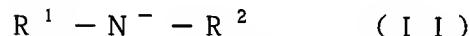
## 【0015】

20

上記式中、n及びmは各々独立に4～6の整数であるが、高い耐還元性を得るためにには、いずれも4であることが好ましい。

## 【0016】

本発明のオニウム塩におけるアニオン部分は、下記式(I I)～(V)、



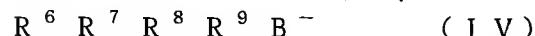
(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基あるいはシアノ基から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同一の基であることはない。) で示されるイミドイオン、



30

(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基あるいはシアノ基から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>がすべて同一の基であることはない。)

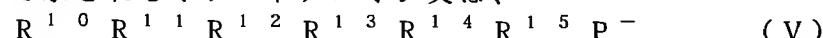
で示されるメチドアニオン、



(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基、パーフロロアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。但し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>が全て同一の基であることはない。)

40

で示されるボレートアニオン又は、



(式中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基、パーフロロアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。ただし、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>が全て同一の基であることはない。)

で示されるホスフェートアニオンである。

## 【0017】

これら以外のアニオン、例えばハロゲン陰イオンやビス(トリフルオロメタンスルfonyl)イミドアニオンではオニウム塩が室温付近で固体となってしまう。

50

## 【0018】

上記式(I I)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基あるいはシアノ基から選ばれるいずれかの基である。これらの基におけるパーフロロアルキル基の部分は特に制限されることなく、公知のパーフロロアルキル基でよく、具体的には、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロ-i-プロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロヘプチル基等の炭素数1～10のパーフロロアルキル基が例示される。イオン伝導度が高いものとなる点で、炭素数1～3のパーフロロアルキル基であることが好ましく、炭素数1のパーフロロアルキル基、即ちトリフロロメチル基であることが最も好ましい。

10

## 【0019】

このようなパーフロロアルキル基のついたパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基を具体的に例示すると、パーフロロアルキルスルホニル基としてはトリフロロメチルスルホニル基、ペンタフロロエチルスルホニル基、ヘプタフロロプロピルスルホニル基等が、パーフロロアルキルオキシスルホニル基としてはトリフロロメチルオキシスルホニル基、ペンタフロロエチルオキシスルホニル基、ヘプタフロロプロピルオキシスルホニル基等が、パーフロロアルキルカルボニル基としてはトリフロロメチルカルボニル基、ペンタフロロエチルカルボニル基、ヘプタフロロプロピルカルボニル基等が例示される。

20

## 【0020】

なお、上記式(I I)で示されるイミドアニオンにおいて、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同一である場合、即ち、両者が共にシアノ基であったり、トリフロロメチルスルホニル基であったりした場合には、オニウム塩の融点が高くなりすぎ、よって常温で固体となってしまい、常温溶融塩や化学反応溶媒としての使用が困難となる。逆に、同一でなければ両者が同種の基であっても構わず、たとえば両者が共にパーフロロアルキルスルホニル基であっても、トリフロロメチルスルホニル基とペンタフロロエチルスルホニル基の組み合わせのように異なる基であればよい。

30

## 【0021】

上記式(I I)で示されるアニオンのなかで特に好適なものを例示すると、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>CNイオン、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>CNイオン、CF<sub>3</sub>CON<sup>-</sup>CNイオン、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CON<sup>-</sup>CNイオン、CF<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>イオン、CF<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>COCF<sub>3</sub>イオン及びCF<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>CNイオン等が挙げられる。

30

## 【0022】

上記式(I I I)で示されるメチニアニオンにおいて、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルオキシスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基あるいはシアノ基から選ばれるいずれかの基である。これらの基の具体例、ならびに好ましいものも前記式(I I)で示したものと同様である。また、上記式(I I I)で示されるメチニアニオンにおいても、オニウム塩を常温で固体とするため、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>がすべて同一の基であってはならない。

40

## 【0023】

上記式(I I I)で示されるアニオンのなかで特に好適なものを例示すると、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sup>-</sup>COCF<sub>3</sub>イオン、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>C<sup>-</sup>(COCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>イオン、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sup>-</sup>CNイオン、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>C<sup>-</sup>(CN)<sub>2</sub>イオン、(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>C<sup>-</sup>CNイオン、CF<sub>3</sub>COOC<sup>-</sup>(CN)<sub>2</sub>イオン等が挙げられる。

50

## 【0024】

上記式(I V)で示されるボレートアニオンにおいて、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基、パーフロロアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。パーフロロアルキルスルホニル基及びパーフロロアルキルカルボニル基としては、前記式(I I)で示したものと同様である。

50

## 【0025】

また、パーフロロアルキル基としては、前記式（II）に関する説明において、パーフロロアルキルスルホニル基等におけるパーフロロアルキル基部分として説明したものと同様のものが具体的に挙げられ、好ましいものも同様である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が具体的に例示される。また、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>がすべて同一であってはならないのは、一般式（II）で示されるイミドアニオン、一般式（IV）で示されるメチニアニオンと同様である。

## 【0026】

上記式（IV）で示されるアニオンのなかで特に好適なものを例示すると、(C F<sub>3</sub>) B<sup>-</sup> F<sub>3</sub> イオン、(C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub> B<sup>-</sup> F<sub>2</sub> イオン、(C N) B<sup>-</sup> F<sub>3</sub> イオン、(C N)<sub>2</sub> B<sup>-</sup> F<sub>2</sub> イオン等が挙げられる。

10

## 【0027】

上記式（V）で示されるフォスフェートアニオンにおいて、R<sup>1 0</sup>、R<sup>1 1</sup>、R<sup>1 2</sup>、R<sup>1 3</sup>、R<sup>1 4</sup>及びR<sup>1 5</sup>はいずれもパーフロロアルキルスルホニル基、パーフロロアルキルカルボニル基、パーフロロアルキル基、シアノ基又はハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。これらの基の具体例及び好ましいものについては前記式（II）及び／又は（IV）に関して述べた通りである。一般式（V）で示されるフォスフェートアニオンにおいてもR<sup>1 0</sup>、R<sup>1 1</sup>、R<sup>1 2</sup>、R<sup>1 3</sup>、R<sup>1 4</sup>及びR<sup>1 5</sup>が全て同一であってはならないのは、前記式（II）～（IV）で示されるアニオンと同様である。

20

## 【0028】

上記式（V）で示されるアニオンのなかで特に好適なものを例示すると、(C F<sub>3</sub>) P<sup>-</sup> F<sub>5</sub> イオン、(C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub> P<sup>-</sup> F<sub>4</sub> イオン、(C F<sub>3</sub>)<sub>3</sub> P<sup>-</sup> F<sub>3</sub> イオン等が挙げられる。

## 【0029】

本発明のオニウム塩を製造する方法は特に制限されるものではないが、前記式（VI）に示されるビシクロ型のカチオンのハロゲン塩と、前記式（II）～（V）に示される非対称アニオンの金属塩とを混合し、塩交換反応により製造する方法（塩交換法）、有機オニウムイオン前駆体と非対称アニオン前駆体を反応させる直接4級化法等を挙げることができる。中でも、塩交換法は反応の容易さから好適に用いられる。

30

## 【0030】

塩交換法に用いられる非対称アニオンの金属塩において、好適に用いられる金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属類を挙げることができる。さらには、原料となる金属塩の吸湿性の低さより、カリウム塩が特に好適に用いられる。

## 【0031】

塩交換法に用いられるビシクロ型のカチオンのハロゲン塩において、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、沃素を特に制限無く用いることができるが、塩交換の容易さから、塩素、臭素、沃素が好適に用いられる。さらには、塩交換後に副生する無機塩の除去の容易さから、非対称アニオンの金属塩の金属と同周期のハロゲン（例えば、ナトリウムに対しては塩素、カリウムに対しては臭素）を選択するのが好適である。

40

## 【0032】

塩交換は一般に溶媒中で行われる。溶媒は特に制限されるものではないが、具体的に例を挙げて説明すると、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、イソブロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルフォキシド等のスルフォキシド類等の有機溶媒及び水を挙げができる。中でも、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、イソブロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、水等の比

50

誘電率が10以上の溶媒が、原料である非対称アニオン金属塩及び有機カチオンハロゲン塩の溶解度が高く、好適に用いることができる。

### 【0033】

塩交換の反応は、特に制限されるものではなく、加熱下、冷却下、加圧下、減圧下、常圧下で行うことができ、一般には、常圧下、室温で充分に進行し、その反応時間も数分～10時間以内で十分進行する。塩交換法を行う場合のビシクロ型のカチオンのハロゲン塩および非対称アニオンの金属塩の濃度は特に制限されるものではなく、用いる溶媒に対するこれらの溶解度を勘案して適宜選択すればよい。濃度が低すぎると塩交換反応の効率が悪く、他方、高すぎると原料が溶媒に溶解しない場合があるため、一般には3～50重量%、好ましくは5～30重量%で行うのが良い。また、カチオンのハロゲン塩および非対称アニオンの金属塩は等モル用いることが効率的である。10

### 【0034】

塩交換（イオン交換）を行った後、副生する無機塩を除去し、目的物を単離すればよい。例えば、無機塩を水層に抽出した後に溶媒を除去する方法、無機塩を析出させて濾別した後に溶媒を除去する方法、無機塩を溶解させさらに目的の有機塩を結晶化させ濾取する方法等により好適に単離することができる。また、単離された有機オニウム塩が水分を含む場合には、必要に応じて濃縮、共沸脱水等を行うことで乾燥すればよい。

### 【0035】

この様にして得られた本発明の有機オニウム塩は、一般に低融点で高イオン伝導性を示すため、1次及び2次Li電池用電解質、湿式太陽電池用電解質、キャパシタ用電解質、エレクトロクロミック表示素子用電解質、メッキ用電解質、反応用溶媒等に好適に用いられる。また、この様なオニウム塩から成る電解質を用いて、Li電池、湿式太陽電池、キャパシタ、エレクトロクロミック素子等の電気化学デバイスを構成することにより、低温特性の良好な電気化学デバイスを構築することもできる。20

### 【0036】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【0037】

#### (1) NMR測定

試料10～20mgを約1mLのジメチルスルフォキシド-d<sub>6</sub>（標準物質として1,4-ビストリフルオロメチルベンゼン含有）に溶解し日本電子製核磁気共鳴装置JNM-LA500により<sup>1</sup>H、<sup>19</sup>F核を測定した。<sup>19</sup>Fのピーク位置は1,4-ビストリフルオロメチルベンゼンのピークを-78.25ppmとした場合のケミカルシフトを示した。30

### 【0038】

#### (2) 原料の製造方法

本発明のオニウム塩を製造する際に用いる5-アゾニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物は、V. Braun (Chemische Berichte, 1916, vol. 49, page 970)による方法に準じピロリジンに相当量の1,4-ジヨードブタンを加えることで作製した。また、5-フオスフオニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物は、Derkach, N. Ya, Kirsanov, A. V (Journal of General Chemistry of USSR, 1968, vol. 38, page 332-336)による方法に準じて作製した。40

### 【0039】

#### 実施例1

以下の方法により、塩交換法により本発明のオニウム塩を製造する際に用いる非対称アニオンの金属塩として、トリフルオロメチル硫酸（トリフルオロメタンスルホン酸）イミド・カリウム塩を製造した。

### 【0040】

Gould, G. E. et al. (Journal of American Chemical Society, 1969, vol. 91, page 2902) らの方法に準じて合成した  $\text{CF}_3\text{OC}_1\text{C}_4\text{g}$  を真空中でステンレス製のチューブに導入し、さらに、 $-196^\circ\text{C}$  に冷却しながら  $14\text{ g}$  の二酸化硫黄を導入した後  $-20^\circ\text{C}$ 、8 時間反応させ、 $15.5\text{ g}$  の  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{C}_1$  を得た。

別に、トルフルオロメタンスルフォンアミド  $30.2\text{ g}$  を  $200\text{mL}$  の脱水メタノールに溶解させた後、tert-ブトキシカリウム  $22.3\text{ g}$  を添加し、 $60^\circ\text{C}$  で 3 時間反応させた。その後、この溶液を減圧下濃縮し、白色粉体を得た。この粉体に、脱水ジエチルエーテル  $250\text{mL}$  を加えてスラリーとし、 $0^\circ\text{C}$  に冷却した後、先に合成した  $15.5\text{ g}$  の  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{C}_1$  と脱水ジエチルエーテル  $100\text{mL}$  の混合液を滴下した。得られた溶液を  $0^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌後、室温で 4 時間反応させた。次いで、得られたスラリーを冷却した後濾過し、ジエチルエーテルで洗浄して結晶を取り出した。この結晶を減圧下乾燥して白色粉体（トリフルオロメチル硫酸（トリフロロメタンスルホン酸）イミド・カリウム塩） $54.3\text{ g}$ （収率  $81.0\%$ ）を得た。この粉末  $6.7\text{ g}$  ( $20\text{mmol}$ ) と 5-アゾニアースピロ [4, 4] ノナン・ヨウ化物  $5.1\text{ g}$  ( $20\text{mmol}$ ) をグローブボックス内窒素雰囲気下、相対湿度  $10\%$  以下の状態で秤量し、イオン交換水  $50\text{mL}$  に溶解させたところ、2 層に層分離した。この混合液に、塩化メチレン  $100\text{mL}$  を加えて抽出し、有機層をイオン交換水  $50\text{mL}$  で 2 回洗浄した。得られた有機層を減圧濃縮し、 $7.9\text{ g}$  の薄黄透明液体トリフルオロメチル硫酸（（トリフロロメタンスルホン酸）イミド・5-アゾニアースピロ [4, 4] ノナン塩）を得た。 $^1\text{H-NMR}$  :  $1.79\text{ ppm}$  (m),  $3.36\text{ ppm}$  (t)。 $^{19}\text{F-NMR}$  :  $-60.9\text{ ppm}$  (s),  $-94.5\text{ ppm}$  (s)。

#### 【0041】

この液体を、示差走査熱量計 (DSC) を用いて分析したところ、融点は  $12.6^\circ\text{C}$  であった。また、 $25^\circ\text{C}$  におけるイオン伝導度を測定したところ、 $7.1\text{ mS/cm}$  であった。また、 $0.3\text{ (V vs Li^+ / Li)}$  以上の電位では還元を受けなかった。

#### 【0042】

##### 比較例 1

5-アゾニアースピロ [4, 4] ノナン・ヨウ化物の代わりにテトラエチルアンモニウム塩化物を用いる他は実施例 1 と同様のやり方によってオニウム塩を調製し、トリフルオロメチル硫酸（（トリフロロメタンスルホン酸）イミド・テトラエチルアンモニウム塩を得た。 $^1\text{H-NMR}$  :  $1.17\text{ ppm}$  (m),  $3.22\text{ ppm}$  (t)。 $^{19}\text{F-NMR}$  :  $-95.0\text{ ppm}$  (s)。

#### 【0043】

この化合物は  $25^\circ\text{C}$  におけるイオン伝導度は  $3.4\text{ mS/cm}$  であり、同じアニオンの 5-アゾニアースピロ [4, 4] ノナン塩に比べてイオン伝導度は約  $1/2$  であった。

#### 【0044】

##### 比較例 2

トリフルオロメチル硫酸（トリフロロメタンスルホン酸）イミド・カリウム塩の代わりにビストリフルオロメタンスルホン酸イミド・リチウム塩を用いる他は実施例 1 と同様のやり方によってオニウム塩を調製し、ビス（トリフルオロメタンスルfonyl）イミド・5-アゾニアースピロ [4, 4] ノナン塩を得た。 $^1\text{H-NMR}$  :  $1.81\text{ ppm}$  (m),  $3.36\text{ ppm}$  (t)。 $^{19}\text{F-NMR}$  :  $-95.0\text{ ppm}$  (s)。

#### 【0045】

この化合物は  $25^\circ\text{C}$  において固体であるため、イオン伝導度を測定することができなかった。

#### 【0046】

##### 比較例 3

5-アゾニアースピロ [4, 4] ノナン・ヨウ化物の代わりに 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム臭化物を用いる他は実施例 1 と同様のやり方によってオニウム塩を調製し、

10

20

30

40

50

トリフルオロメチル硫酸 ((トリフロロメタンスルホン酸) イミド・1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩を得た。<sup>1</sup>H-NMR: 1.44(t)、3.84(s)、4.19(q)、7.72(s)、7.81(s)、9.12(s)、<sup>19</sup>F-NMR: -61.0(s)、-94.5(s)。この化合物は1.2(V vs Li<sup>+</sup>/Li)以下の電位で還元分解された。

## 【0047】

## 実施例2

5-アゾニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物の代わりに5-フオスフォニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、トリフルオロメチル硫酸 ((トリフロロメタンスルホン酸) イミド・5-フオスフォニアースピロ[4,4]ノナン塩を得た。1.78ppm(m)、2.49ppm(m)<sup>19</sup>F-NMR: -61.2ppm(s)、-94.8ppm(s)。

得られたオニウム塩の融点は7.4℃でイオン伝導度は8.3mS/cmであった。また、この化合物はまた、0.6(V vs Li<sup>+</sup>/Li)以上の電位では還元を受けなかった。

## 【0048】

## 実施例3~8

表1に示すアニオン原料及びカチオン原料を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、表1に示す化合物を得た。そのNMR分析結果、融点、25℃において液体であるオニウム塩のイオン伝導度を表1に示す。

10

20

## 【0049】

## 【表1】

表1

| 実施例No | アニオン原料                         | カチオン原料                     | 生成化合物   | NMR   | イオン伝導度(mS/cm) |
|-------|--------------------------------|----------------------------|---|---|---------------|
| 3     | トリフルオロメチル硫酸(トリフルオロ酢酸)アミン・カリウム塩 | 5-アゾニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物    | 5-アゾニアースピロ[4,4]ノナン・トリフルオロメチル硫酸(トリフルオロ酢酸)アミン塩    | <sup>1</sup> H-NMR:<br>1.83ppm(m)<br>3.37ppm(t)<br><sup>19</sup> F-NMR:<br>-60.5ppm(s)<br>-91.3(s)  | 7.3           |
| 4     | トリフルオロメチル硫酸(トリフルオロ酢酸)アミン・カリウム塩 | 5-フオスフォニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物 | 5-フオスフォニアースピロ[4,4]ノナン・トリフルオロメチル硫酸(トリフルオロ酢酸)アミン塩 | <sup>1</sup> H-NMR:<br>1.77ppm(m)<br>2.49ppm(m)<br><sup>19</sup> F-NMR:<br>-60.8ppm(s)<br>-91.4(s)  | 8.5           |
| 5     | トリフルオロメチルトリフルオロボラン・カリウム塩       | 5-アゾニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物    | 5-アゾニアースピロ[4,4]ノナン・トリフルオロメチルトリフルオロボラン塩          | <sup>1</sup> H-NMR:<br>1.81ppm(m)<br>3.36ppm(t)<br><sup>19</sup> F-NMR:<br>-76.9(q)<br>-156.4(q)    | 8.3           |
| 6     | トリフルオロメチルトリフルオロボラン・カリウム塩       | 5-フオスフォニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物 | 5-フオスフォニアースピロ[4,4]ノナン・トリフルオロメチルトリフルオロボラン塩       | <sup>1</sup> H-NMR:<br>1.77ppm(m)<br>2.49ppm(m)<br><sup>19</sup> F-NMR:<br>-76.8ppm(q)<br>-155.9(q) | 9.2           |
| 7     | シアノ化トリフルオロボラン・カリウム塩            | 5-アゾニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物    | 5-アゾニアースピロ[4,4]ノナン・シアノ化メチルトリフルオロボラン塩            | <sup>1</sup> H-NMR:<br>1.81ppm(m)<br>3.36ppm(t)<br><sup>19</sup> F-NMR:<br>-126.4(s)                | 8.5           |
| 8     | シアノ化トリフルオロボラン・カリウム塩            | 5-フオスフォニアースピロ[4,4]ノナン・ヨウ化物 | 5-フオスフォニアースピロ[4,4]ノナン・シアノ化トリフルオロボラン塩            | <sup>1</sup> H-NMR:<br>1.77ppm(m)<br>2.49ppm(m)<br><sup>19</sup> F-NMR:<br>-125.9(s)                | 9.8           |

10

20

30

## 【0050】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明のオニウム塩は新規な有機カチオンと有機アニオンの組合せからなる有機オニウム塩であり、常温で液状でありその粘度も低く、またイオン伝導度が高く、さらには耐還元性にも優れるという従来のオニウム塩にはない優れた物性を有する。したがって、本発明のオニウム塩は、非水電解液用の電解質や化学合成における溶媒として広い温度範囲で使用することができる。

40

---

フロントページの続き

| (51) Int.C1. <sup>7</sup> | F I           | テーマコード (参考) |
|---------------------------|---------------|-------------|
| H 0 1 L 31/04             | H 0 1 M 14/00 | P 5 H 0 3 2 |
| H 0 1 M 6/16              | H 0 1 G 9/00  | 3 0 1 D     |
| H 0 1 M 10/40             | H 0 1 G 9/02  | 3 1 1       |
| H 0 1 M 14/00             | H 0 1 L 31/04 | Z           |